

2/16 - (C) WPI / DERWENT

AN - 98-076958 ä07ä

AP - W097RU00197 970623

PR - RU960112394 960624

TI - Purification of exhaust gases and industrial gaseous effluents - involves ---oxidation--- and ---reduction--- of nitrogen oxide(s) using specified catalysts

IW - PURIFICATION EXHAUST GAS INDUSTRIAL GAS EFFLUENT ---OXIDATION---
REDUCE NITROGEN OXIDE SPECIFIED ---CATALYST---

IN - IVANOV A A; LOGINOV A J; USTINOV O A

PA - (IVAN-I) IVANOV A A

- (LOGI-I) LOGINOV A J

- (USTI-I) USTINOV O A

PN - W09749480 A1 971231 DW9807 B01D53/86 Rus 021pp

ORD - 1997-12-31

IC - ---B01D53/86--- ; ---B01D53/94--- ; B01D135:00 ; B01D135:20 ;
B01D141:00 ; B01D175:10

FS - CPI

DC - E36 H06 J01 J04

DS - AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

DN - CA CN JP KR US

AB - W09749480 The process of eliminating-neutralising toxic components consists of at least two stages, with respective ---catalyst--- at each stage. ---Oxidation--- and ---reduction--- stages are conducted in separate layers of oxide catalysts, or simultaneously, in the same layer, and carbon- and/or nitrogen- and/or oxygen- containing reagents are additionally added to gaseous stream, and accumulate in reaction layer. Nitrogen-containing reagents are preferably urea, ammonium bicarbonate etc., on block ---porous--- support.

- USE - To neutralise nitrogen oxides and products of incomplete combustion present in exhaust gases of various types IC engines, and in industrial gaseous effluents.

- ADVANTAGE - The method increases efficiency and reduces cost.

- (Dwg.0/0)

РСТВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
Международное бюроМЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ
С ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(51) Международная классификация изобретения⁶: B01D 53/86, 53/94 // 135:00, 135:20, 141:00, 175:10	A1	(11) Номер международной публикации: WO 97/49480 (43) Дата международной публикации: 31 декабря 1997 (31.12.97)
(21) Номер международной заявки: РСТ/RU97/00197 (22) Дата международной подачи: 23 июня 1997 (23.06.97) (30) Данные о приоритете: 96112394 24 июня 1996 (24.06.96) RU (71)(72) Заявители и изобретатели: ЛОГИНОВ Александр Юрьевич [RU/RU]; 107076 Москва, ул. Краснобогатырская, д. 79, кв. 374 (RU) [LOGINOV, Alexander Jurievich, Moscow (RU)]. ИВАНОВ Аркадий Александрович [RU/RU]; 117321 Москва, ул. Островитянова, д. 22, кв. 339 (RU) [IVANOV, Arkady Alexandrovich, Moscow (RU)]. УСТИНОВ Олег Александрович [RU/RU]; 123098 Москва, ул. Маршала Новикова, д. 2, кв. 210 (RU) [USTINOV, Oleg Alexandrovich, Moscow (RU)].		(74) Агент: ГРУНИНА Алла Ефимовна; 121165 Москва, Г-165, а/я 115, ООО «Юстис» (RU) [GRUNINA, Alla Efimovna, Moscow (RU)]. (81) Указанные государства: CA, CN, JP, KR, US, европейский патент (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Опубликована <i>С отчетом о международном поиске. До истечения срока для изменения формулы изобретения и с повторной публикацией в случае получения изменений</i>
(54) Title: METHOD FOR PURIFYING EFFLUENT GASES (54) Название изобретения: СПОСОБ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ (57) Abstract <p>The present invention relates to the purification of exhaust gases from non-stationary internal combustion engines such as those used in petrol or diesel vehicles, as well as to the purification of industrial waste containing nitrogen oxide and products from the incomplete combustion of various fuels. The purification of gases is essentially carried out during different NO_x reduction and oxidation stages by performing a treatment using different layers of oxide catalysts which are applied on highly porous block supports and onto a carbon-black filter. This method also uses oxide compositions of transition metals, compounds of the perovskite and zeolite type as well as modification agents free from Pt metals. In order to neutralise poor fuel effluents, complementary reduction reagents are added such as hydrocarbons for carbonating the support and filter surfaces, or nitrogen-containing reducing agents after cooling the gases in a heat-exchanger. This invention may be used to improve the efficiency and completeness of an economical gas purification process, as well as for purifying exhaust gases from internal combustion engines in oxygen-excess conditions using a reserve of reducing reagents while warming up a cold engine.</p>		

(57) Реферат

Использование: очистка выхлопных газов нестационарных двигателей внутреннего сгорания дизельного и бензинового транспорта, и выбросов промышленности от оксидов азота и 05продуктов неполного сгорания топлива.

Сущность изобретения: очистку газов осуществляют в несколько стадий окисления и восстановления NOx обработкой на разных слоях оксидных катализаторов, нанесенных на высокопористые блочные носители и сажевый фильтр, и 10используют оксидные композиции переходных металлов, соединения типа перовскита и цеолита, модифицирующие добавки, не содержащие Pt-металлов, а для нейтрализации бедных топливных выбросов дополнительно вводят восстанавливающие реагенты : углеводороды, зауглероживающие поверхность носителя 15и фильтра или азотсодержащие восстановители после охлаждения газов в теплообменнике.

Технический результат: повышение эффективности и полноты процесса газоочистки при одновременной экономичности, проведение очистки выхлопных газов ДВС в условиях избытка 20кислорода, с запасом восстанавливающих реагентов и при разогреве холодного двигателя. 3 Таблицы, 2 примера.

ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИИ

Коды, используемые для обозначения стран-членов РСТ на титульных листах брошюр, в которых публикуются международные заявки в соответствии с РСТ.

AT	Австрия	FI	Финляндия	MR	Мавритания
AU	Австралия	FR	Франция	MW	Малави
BB	Барбадос	GA	Габон	NE	Нигер
BE	Бельгия	GB	Великобритания	NL	Нидерланды
BF	Буркина Фасо	GN	Гвинея	NO	Норвегия
BG	Болгария	GR	Греция	NZ	Новая Зеландия
BJ	Бенин	HU	Венгрия	PL	Польша
BR	Бразилия	IE	Ирландия	PT	Португалия
CA	Канада	IT	Италия	RO	Румыния
CF	Центральноафриканская Республика	JP	Япония	RU	Российская Федерация
BY	Беларусь	KP	Корейская Народно-Демократическая Республика	SD	Судан
CG	Конго	KR	Корейская Республика	SE	Швеция
CH	Швейцария	KZ	Казахстан	SI	Словения
CI	Кот д'Ивуар	LI	Лихтенштейн	SK	Словакия
CM	Камерун	LK	Шри-Ланка	SN	Сенегал
CN	Китай	LU	Люксембург	TD	Чад
CS	Чехословакия	LV	Латвия	TG	Того
CZ	Чешская Республика	MC	Монако	UA	Украина
DE	Германия	MG	Малагаскар	US	Соединенные Штаты Америки
DK	Дания	ML	Мали	UZ	Узбекистан
ES	Испания	MN	Монголия	VN	Вьетнам

Способ очистки отработавших газов

Область техники

- 05 Изобретение относится к технологии комплексной газоочистки и может быть использовано для нейтрализации оксидов азота (NO_x) и продуктов неполного сгорания (сажевых частиц, CO , HC) в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания (ДВС) автомобильного, водного, железнодорожного транспорта и
- 10 отходящих газах стационарных топливно-энергетических установок.

Предшествующий уровень техники

- Основной традиционный способ очистки выхлопных газов основывается на использовании единого трифункционального
- 15 (3-way) катализатора, который осуществляет наряду с окислением CO и углеводородов одновременное восстановление NO_x до нейтральных молекул в узких окислительно-восстановительных условиях ($\lambda=1$) / T.J.Trueх, R.A. Searles, D.C.Sun, Platinum Metals, Rev., 1992, v.36, (1),
- 20 p.2; WO 95/235, 1995/.

Для этого используются многокомпонентные каталитические системы, содержащие благородные металлы (Pt, Rh, Pd, Ru), нанесенные на блочные носители сотовой структуры / P.N.Hawker, Diesel Emmission Control Technology, Platinum

25 Metals, Rev., 1995, v.39, (1), 2/.

Однако, упомянутые каталитические методы не являются универсальными, они содержат дорогостоящие активные компоненты, подверженные уносу и новому загрязнению окружающей среды.

05 К тому же, для нестационарных дизельных установок, работающих при пониженных температурах, в окислительных условиях (10-15% O₂, лямбда=2), содержащих кроме того твердые углеродные частицы и полиароматические канцерогенные углеводороды, а также серу, существующие 4-
10 функциональные Pt-Rh-катализаторы не могут обеспечивать достаточно полной защиты.

Для очистки дизельных выхлопных газов с избытком кислорода наибольшее значение приобретает проблема нейтрализации основных токсичных компонентов - оксидов азота (De-NOx) и
15 сажи. В этих условиях даже наиболее совершенные керамические ("wall-flow") сажевые регенерируемые фильтры, несмотря на использование дополнительных блоков с нанесенными Pt-катализаторами, не решают проблемы De-NOx требуемым образом /B.J.Cooper and S.A.Roth, Platinum Metals,
20 Rev., 1991, v.35, (4), p.178/. То же самое относится к фильтрам, регенерация сажи на которых осуществляется с помощью специальных электрических нагревателей или горелок, расположенных перед фильтром / New Technology and Advances
in Automotive Applications, Platinum Metals, Rev., 1995,
25 v.39, (3), p.112-116/.

Для подавления оксидов азота в выбросах предприятий теплоэнергетики широкое распространение получил метод селективного каталитического восстановления (SCR) NO

аммиаком или углеводородами, как восстанавливающими реагентами /Cat.Today, Catalytic Reduction of Nox. A Review on the Fundamentals and Technology, 1987, v.2, (4), p.365-529;US, 5,354,544, 1995 /.

- 05 Известен способ низкотемпературного селективного некаталитического восстановления (SNCR), где в качестве восстановителя используют соединения типа карбамида или его производных, которые удобно вводить в реакционное пространство в виде водного раствора / О.А.Устинов и др., Хим. промышленность, 1991, No11, с.673-675; 1995, No7, с.29-31/. Описан метод SNCR с использованием волокнистых и гранулированных носителей /RU, 1,433,486, 1988/.

- В этом методе восстановитель-карбамид вводят на поверхность носителей и селективно расходуют в реакции
- 15 нейтрализации до полного истощения. Этот метод имеет ряд существенных преимуществ перед SCR: отпадает необходимость постоянно поддерживать требуемое соотношение реагентов, отсутствие дорогостоящего и не стабильного катализатора, отравляющегося примесями серы, возможность работы при
- 20 избытке кислорода и низких температурах.

- Основным наиболее важным недостатком описанного метода SNCR является низкая степень улавливания монооксида азота - основного компонента топливных газов. Поэтому при использовании карбамида, хотя конверсия по NO_2 и достигает
- 25 80-90%, конверсия по NO остается низкой. Этот существенный недостаток в /US,5,348,715, 1994/ устраняется введением специальных окислителей (O_3 , KMnO_4 , ClO_2 и др.) для

окисления NO в NO₂. Однако, это не экономично, т.к.

окисляющие реагенты расходуются в значительных количествах.

Достаточно близким к предлагаемому способу по технической
05 способ очистки газов, включающий использование двух слоев
катализаторов / RU, 2,042,406, 1995/.

На первой стадии на оксидном цинкхромовом каталитическом
слое осуществляется окисление метана, вводимого в качестве
восстановителя в кислородсодержащую газовую среду. На
10 второй стадии очищаемые от оксидов азота газы в более
восстанови-тельных условиях пропускают через второй слой
оксидного алюмомедьникельлитиевого катализатора.

Недостатками данного способа является нерациональное
расходование восстановительного реагента - метана, особенно
15 для обедненных топливных выбросов, относительно высокие
температуры конверсии, газодинамическое сопротивление
катализатора и кислотонестойкость алюмооксидного носителя.

Другой вариант метода SCR NOx углеводородными
соединениями на медно-цеолитных ионообменных катализаторах,
20 заявлен в/ US, 5,354,544, 1995 /. Для более глубокого
превращения предлагается использовать другой слой
катализатора полного окисления на основе благородных
металлов. Использование катализаторов дожига перед
катализаторами SCR считается нецелесообразным из-за
25 окисления SO₂ /Cat.Today, Catalytic Reduction of Nox. A
Review on the Fundamentals and Technology, 1987, v.2, (4),
p.365-529/.

Раскрытие изобретения

Основная задача при разработке нового способа очистки заключалась в том, чтобы избежать главных недостатков большинства существующих каталитических методов:

- 05 1. Упростить систему дозирования восстановителя (R): $R = NO$, имеющего место в любом из многочисленных вариантов метода SCR.
2. Улавливать, запасать и регенерировать дизельные сажевые выбросы.
- 10 3. Подбор катализаторов осуществлять не столько для активации кислорода, сколько для NO_x (нитрозильные, нитритные комплексы) и обойтись без Pt-металлов-катализаторов "дожигания". Последнее заключение связано с тем, что в дизельных выхлопных газах ($\lambda=2$), где
- 15 проблема De- NO_x особенно важна, оксида азота образуется больше, чем суммарное количество углерода, HC и CO (на 20-40% по стехиометрии). Поэтому необходимо более полное использование NO_x - как окислителя, а не прямое дожигание восстановителей кислородом.
- 20 Наиболее близкими к предлагаемому методу, в соответствии с перечисленными задачами, является метод, предложенный для дизельных ДВС сотрудниками ф. Johnson Matthey / B.J.Cooper and S.A.Roth, Platinum Metals, Rev., 1991, v.35, (4),
- 25 p.178; EP, 0,341,832, B1, 10.01.1996 (прототип) /. В нем предлагается использовать керамический фильтр без катализатора, а перед ним располагать Pt-содержащий катализатор на блочном сотовом носителе для регенирации

задержанной сажи и одновременного дожигания СО и НС на катализаторе. При этом достигается практически полное окисление восстановителей с конверсией 98% для СО, 96% для НС, но только 6% для NO_x . В более поздних вариантах метода 05 / ЕР, 0,341,832,В1, 10.01.1996 (прототип) / для улучшения De- NO_x авторы предлагают использовать ванадиевый катализатор на пористом фильтре .

Идея запаса восстановителя для De- NO_x в виде сажи, отлагающейся на фильтре, в этом методе реализуется не 10 полностью, так как все время остается избыток непрореагировавших окислителей - оксидов азота. К тому же при взаимодействии диоксида азота с сажей возникает нежелательное выделение снова NO и СО. Использование для их 15 снижения ванадиевого катализатора восстановления и Pt катализатора окисления не очень эффективно, из-за меньшей активности NO в сравнении с NO_2 .

С целью устранения указанных недостатков, в предлагаемом способе очистки газов их обработку осуществляют по меньшей 20 мере в две стадии: первоначальное каталитическое окисление монооксида азота кислородом и последующее восстановление образовавшихся нитрозных газов (NO , NO_2) восстановителями. Новым является то, что на первой стадии осуществляют окисление и используют несколько слоев оксидных 25 катализаторов, а на второй стадии осуществляют восстановление оксидов азота и используют оксидный катализатор на пористом носителе или фильтре, накапливающих и запасавших углеродные сажевые частицы. Для очистки бедных

горючих газов предлагают дополнительное введение углерод-содержащих или N-содержащих реагентов-восстановителей и использование слоев модифицированного носителя и фильтра.

Дополнительными отличиями являются:

- 05 - использование на каждой стадии катализаторов на блочных пористых керамических носителях или фильтрах сотовой структуры повышенной проницаемости на основе модифицированных кордиерита, глинозема или цеолитов;
- 10 - использование в качестве катализаторов оксидных композиций переходных металлов, и основных элементов, например, перовскита на носителе;
 - использование углеводородных органических веществ, задерживаемых, запасаемых и регенерируемых в виде
- 15 углеродсодержащих реагентов-восстановителей на носителе и фильтре;
 - использование катализаторов и носителей с электропроводящими добавками для получения нагревателей с удельным сопротивлением блоков 0,1-2000 Ом см и повышения
- 20 температуры газов на 100-300°C;
 - использование в качестве электропроводящей добавки перовскитного катализатора;
 - использование в качестве модификаторов переходных металлов в количестве 1-30 % мас.;
- 25 - использование в качестве водорастворимых N-содержащих реагентов карбамида, бикарбоната аммония и др. или их смесей;

- использование после фильтра теплообменника для охлаждения потока газов до 20-150°C;
- использование воздуха, воды или водных растворов реагентов для введения их в поток газов в количестве 50-100 05 г/м³, содержащих 50-400 г/л реагентов.

Предпочтительный вариант осуществления изобретения

- На первой стадии для более полного окисления исходных молекул NO в NO₂ используют эффективный оксидный катализатор на блочном пористом керамическом носителе.
- 10 На второй стадии для восстановления и улавливания NOx для дизельных выбросов используется сажевый керамический фильтр с оксидным катализатором восстановления или смешанного действия для дополнительного реокисления NO, образующегося при взаимодействии нитрозных газов с сажевыми
- 15 частицами. Следует, вероятно, говорить о преимущественном разделении реакций на стадии окисления и восстановления на соответствующих слоях катализаторов. Так как образовавшиеся на окисляющем катализаторе молекулы NO₂ частично взаимодействуют с восстановителями, так же как и
- 20 одновременное протекание двух реакций на одном слое разработанного селективного катализатора зависит от состава газа. Кроме того, было обнаружено, что на оксидных катализаторах восстановления может протекать реакция диспропорционирования NO с образованием N₂O, изученная в
- 25 гомогенном катализе.

Поэтому для дизельных выбросов можно, например, использовать чередование нескольких стадий с использованием разных слоев оксидных катализаторов (табл.1,2).

- Известным осложняющим моментом очистки горючих газов от
- 05 NOx является высокая концентрация паров воды (6-10%).
- Вблизи температуры конденсации оставшиеся нитрозные газы образуют кислоты, из которых азотистая легко разлагается и 1/3 NO₂ превращается обратно в NO (проблемы технологии азотной кислоты). Особенно легко это протекает на
- 10 охлажденной до точки росы поверхности катализатора. В предлагаемом способе, чтобы избежать этого явления и для более полного подавления оставшихся после каталитической обработки нитрозных газов, их конденсируют в теплообменнике вместе с парами воды. А затем нейтрализуют кислотные
- 15 остатки и поглощенные оксиды азотсодержащими водорастворимыми восстановителями, импрегнированными на поверхности блочного пористого носителя, например, цеолита. Отличительной особенностью этой заключительной стадии восстановления, механизм которой обсуждается одним из
- 20 авторов / О.А.Устинов и др., Хим.промышленность, 1991, No11, с.673-675; 1995, No7, с.29-31
- /, является отсутствие вторичных выбросов разложения в виде NOx.

- Для реализации данного постадийного способа очистки
- 25 предложено использовать блочные носители и катализаторы повышенной пористости с параллельными каналами сотовой регулярной структуры и газопроницаемыми стенками между каналами для фильтрации газа.

Преимуществом используемых носителей на основе глинозема, кордиерита, цеолитов (природных или синтетических) является сочетание высоких прочностных характеристик сотовых блоков, термо- и кислотостойкости с пористостью стенок каналов (50-05 60%), что позволяет использовать их в качестве эффективных катализаторов и фильтров-катализаторов (табл. 1, 2, 3).

- Для осуществления 1-ой стадии необходимо сочетание эффективной окислительной способности и стабильности. Этими свойствами обладают оксидные композиции на основе
- 10 переходных металлов, щелочно- и редкоземельных и др. элементов, в том числе термостойкие многокомпонентные оксиды со структурой типа перовскита следующего состава ABO_3 , где А - редко- и щелочноземельные элементы, а В - переходные элементы, не содержащие Pt-металлов./
- 15 T.Seilyame, Properties and Application of Perovskite-Type Oxides, New York, 1993/.

Отличительной особенностью данного способа является использование сочетания каталитических, электро- и теплопроводных свойств этих материалов. Будучи нанесены на

20 пористый керамический блок или экструдированы в виде сотовых керамических структур, перовскиты с высокой металлической или полупроводниковой проводимостью придают керамическому блоку электропроводные свойства. Таким образом, нанесенный каталитический блок или сажевый фильтр

25 становятся проводящими с удельным сопротивлением 0,1-2000 Ом см, и выхлопные газы могут быть нагреты на 100-300°C электрическим током. В результате эффективность терморегулируемого катализатора резко возрастает и

газоочистка может проводиться уже на холодном двигателе. Результаты работы таких каталитических нейтрализаторов и нагревателя представлены в табл.3.

Промышленная применимость

- 05 Особенностью данного способа является возможность осуществлять очистку не только дизельных, но и бензиновых выхлопных газов в окислительных условиях (1-5% O_2) от CO, HC и NOx с использованием блочных оксидных катализаторов, а при использовании фильтра с нагреваемым катализатором
- 10 полную очистку от сажевых частиц, углеводородных соединений и CO со степенью очистки 80-90 %.

При этом, помимо очистки отходящих газов от полимерных и сажевых канцерогенных веществ, окислительный слой способствует работоспособности и чистоте поверхности

- 15 восстановительного слоя катализатора в выходных каналах фильтра и блочного носителя. Избыток восстанавливающих компонентов (CO и HC) по сравнению с выбросами NO в бензиновых двигателях компенсируется дополнительным введением кислорода или других
- 20 кислородсодержащих окисляющих реагентов, например, O_3 , H_2O_2 .

В случае отходящих промышленных газов, содержащих практически только NOx, может быть использован, как вариант предлагаемого метода, оксидный катализатор окисления нитрозных газов с последующим восстановлением их N-

- 25 содержащими реагентами-восстановителями, например, без применения фильтра.

В результате, в каждом отдельном случае решается одна и та же основная задача De-NOx путем первоначального окисления NO и образования реакционноспособной формы NO₂, т.к. нейтрализация NO протекает наиболее трудно. Для этой

05 цели оксидные катализаторы показали преимущество по сравнению с Pt-катализатором по глубине конверсии и температуре реакции (табл.2).

Таким образом, использование совокупности отличительных признаков позволяет обеспечить новизну и логическую связь

10 стадий данного способа очистки. Поэтому способ относится к комплексной очистке газовых выбросов, где наряду с полным окислением HC, CO и сажи в комплексе решается задача более глубокого (например, по сравнению с прототипом) удаления наиболее токсичных компонентов - оксидов азота.

15 На второй стадии для решения задачи восстановления NOx, после первоначального частичного окисления примесей CO, CnHx, сажи при взаимодействии с NO₂, накапливается и запасается сажа и тяжелые органические реагенты на фильтре. Для этой цели были разработаны высокопроницаемые

20 фильтры, которые с нанесенным катализатором имеют газодинамическое сопротивление не больше 4 кПа. Такие фильтры-катализаторы могут работать без регенерации и запасать сажу в течение нескольких часов работы дизельного двигателя. Таким образом, на второй стадии положительный

25 результат достигается совмещением каталитических и фильтрующих процессов с некаталитическими газо- и жидкофазными реакциями при введении дополнительных восстановителей. Такими органическими веществами могут

быть, например, ароматические соединения типа циклогексен, кумол, стирол и др. или продукты пиролиза топлива, которые легко подвергаются окислительным превращениям: полимеризации, поликонденсации и др. и осаждаясь на слоях катализатора и фильтра, создают запас реагентов, не ухудшая газодинамических условий.

Чтобы устранить недостатки известных вариантов метода SNCR и добиться новых положительных результатов очистки, были внесены следующие существенные изменения:

1. Заменяли гранулированный слой носителя на монолитные механически более прочные, кислото- и влагостойкие блоки, что позволяет увеличить ресурс очистной системы.
2. Высокопористые блочные носители предотвращают забивание реактора и снижают газодинамическое сопротивление, что позволяет увеличить линейную скорость потока от 0,1-0,3 м/с без снижения эффективности.
3. Высокая плотность каналов адсорбента-нейтрализатора дает возможность увеличить поверхность контакта с очищаемым газом и, как следствие, эффективность очистки (табл.2).
4. Осуществление непрерывной разбрызгивающей подачи раствора восстановителей или воды в виде тумана, дополнительно улавливающих оксиды азота, способствует их нейтрализации на поверхности пористого носителя.
5. Введение модифицирующих добавок в цеолиты в виде переходных металлов (м ди, железа, марганца, никеля, кобальта, хрома и др. 1-30 % мас.) способствует сорбции и восстановлению оставшейся части оксидов азота и, тем самым

в дополнение к предыдущим стадиям, облегчает улавливание и нейтрализацию.

Приведенные примеры иллюстрируют предложенный способ очистки.

05 Пример 1.

Каталитическая активность нейтрализаторов исследовалась в потоке отходящих газовых продуктов горения природного газа, которые содержали: 5% O₂, 10% CO₂, 18% H₂O (об.%). В поток также вводили 1000 ppm NO и восстанавливающие реагенты:

- 10 1000 ppm CO, 150 ppm CH₄, или 500 ppm кумол. Смесь газов обрабатывали на одном или нескольких слоях катализаторов при объемной скорости 36000 /ч (время контакта 0,1 с) пропусканием через реактор, в котором поддерживалась температура 190-450°C. Использовали оксидные катализаторы,
- 15 нанесенные на пористую сотовую керамику на основе глинозема (Г), кордиерита (К) или цеолита (Ц), характеристики которых представлены в табл.1:

Характеристика носителей	Г	К	Ц
<hr/>			
20 размер каналов (стенок), мм	1,6	х 1,6	(0,4)
плотность каналов, число кан./см ²	25	25	25
плотность керамических блоков, кг/л	0,55	0,42	0,48
рабочая поверхность блоков, м ² /л	1,65	1,65	1,65
доля свободного объема, %	64	64	64
25 объем открытых пор носителей, мг/л	0,5	0,41	0,39

прочность блоков на раздавливание

в продольном направлении, кг/см ²	110	100	90
температуростойкость блоков, °C	1300	1200	800

Обозначения и составы используемых катализаторов:

05 1 - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, 2 - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$, 3 - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$, 4 - $\text{Pt-0,5\%/Al}_2\text{O}_3$, 5 - CuO- морденит, 6 - Co_3O_4 - клиноптилолит, 7 - Fe-Mn оксиды, 8 - Ni-Cr-Zr оксиды, 9 - Co-Fe-Cr оксиды. Керамические блоки содержали 20-30 мас.% катализатора (100-150 г/л), введенного в поры носителя совместно с

10 связующим методом вакуумной пропитки. Перовскитные и оксидные катализаторы готовились разложением нитратов или соосажденных гидроксидов используемых металлов при температуре 800 и 600°C соответственно. Они вводились, как методом пропитки из растворов и суспензий, так и 15 формованием блоков с использованием пластификаторов и связующих компонентов.

Для анализа газов использовался газоанализатор продуктов горения Testo-350, хроматограф и дымомер (f.Bosch).

Данные испытаний способа очистки на разных слоях 20 катализаторов представлены в табл.2 для температуры 320°C. Вблизи этой температуры (средняя температура выхлопных газов) окислительная конверсия NO проходила через максимум активности от температуры, положение которого определяется адсорбционно-каталитическими и 25 термодинамическими характеристиками. Характерные температурные зависимости с максимумом наблюдались и при введении в поток восстановительных компонентов. В таблице на разных слоях катализаторов окисления NO и последующего

на разных слоях катализаторов окисления NO и последующего восстановления NO₂ представлены результаты каталитической эффективности метода очистки.

Таблица 2.

05	№	Состав газа	Состав продуктов /ppm/						
			1 слой	2 слой	3 слой	4 слой	Состав		
			320°C	320°C	320°C	(карбамид) NO	NO ₂	CO	HC

	1	NO	1/Г	-	-	-	500	280	-
10	2	NO	4/К	-	-	-	680	110	-
	3	NO	6/Ц	-	-	-	450	350	-
	4	NO+CO	7/Г	5/Ц	-	-	300	85	50
	5	NO+CO+CH ₄	6/Ц	8/Г	5/Ц	-	205	50	-
	6	NO+CO+CH ₄	1/Г	9/Г	-	5/Ц	210	10	35
15	7	NO+"C" (HC)	9/Г	3/Ф	-	6/Ц	195	-	100
	8	NO+"C" (HC)	9/Г	8/Ф	5/Ц	-	155	60	-
	9	NO+"C" (HC)	-	9/Ф	-	6/Ц	310	56	250
	10	NO+CO+CH ₄	6/Ц	-	-	5/Ц	390	80	25
	11	NO+CO+CH ₄	7/Г	2/К	-	Ц	220	30	70
20	12	NO+CO+CH ₄	8/Г	-	-	-	570	50	280
	13	NO+CO+CH ₄	6/Ц	8/Г	-	-	250	80	110
									27

В опытах № 1,2,3 приводятся результаты каталитического окисления NO на одном 1 слое оксидного катализатора в сравнении с Pt-катализатором. Последующее введение второго

25 слоя катализатора восстановления или катализатора смешанного действия при одновременном введении восстановителя (опыты № 4,13) приводило к значительному снижению выбросов NO₂. Наоборот один только катализатор

восстановления (опыт №12) малоэффективен (выделялся полупродукт - N_2O), а в комбинации с катализаторами преимущественного окисления (опыты № 5,8,13) достигалась 80%-конверсия NO_x и практически полное удаление CO и HC .

- 05 Опыты № 7,8,9 демонстрируют работу фильтра-катализатора после предварительного введения углеводорода (на примере кумола) в поток газов в течение 30 мин. После такой "активации" фильтра длительное время сохранялся запас углеродсодержащего восстановителя и высокие степени очистки
- 10 от NO_x . Некоторое дополнительное снижение выхода, особенно, NO_2 наблюдалось и при использовании 4 слоя катализатора с N-содержащим восстановителем (карбамидом) после охлаждения газового потока в теплообменнике (опыты № 6,7,9,10,11). Снижение выхода NO_2 наблюдалось даже при
- 15 использовании 4 слоя после 1 слоя (опыт № 10). Сопоставление данных по эффективности очистки на различных носителях и катализаторах позволяет подчеркнуть необходимость использования в заявленном способе совокупности операций: постадийной каталитической
- 20 обработки, охлаждения газов в теплообменнике и введения водного раствора восстановителей.

Пример 2. Иллюстрирует очистку выхлопных газов ДВС: 1 - судового дизельного двигателя L-160 PNS-Shkoda (27 л, 140 kW) при 600 об/мин, 2 - автомобильного дизельного двигателя

25 238-ЯМЗ (14,8 л, 220 kW) при 1000 об/мин, 3 - карбюраторного двигателя 2401-ГАЗ (2,4 л, 62 kW) при 2000 об/мин. Испытания проводили на постоянных оборотах при средних нагрузках двигателя

с использованием керамического нагревателя, нейтрализатора и фильтра с разными слоями оксидных катализаторов. Блочные катализаторы и фильтр располагали на выхлопной трубе и исследовали при температуре отходящих газов - 190°C (без подогрева), а также при 300 и 390°C с использованием нагревателя-катализатора. В таблице 3 представлены степени конверсии токсичных продуктов выхлопных газов ДВС в стационарных условиях работы нейтрализаторов (приведены усредненные результаты за несколько часов работы двигателя в начальный период и в скобках через 20 часов работы).

Табл.3

Тип	Блочный катализатор	токсичный компонент	К О Н В Е Р С И Я , %		
ДВС	и фильтр-катализатор	компонент	190 °С	300 °С	390 °С
15					
1	6/Ц ; 8/Г	NOx	15	53	65 (60)
		CO	20	75	91 (85)
		HC	18	71	80 (75)
		"C"частицы	8	20	26
20	1/Ф	"C"частицы	90 (95)	95 (90)	95 (95)
2	6/Г ; 1/Г	NOx	18	60	53
		CO	15	80	90
		HC	16	75	85

		"С"частицы	10	15	25
	1/Ф	"С"частицы	93(90)	95(90)	90(95)
3	9/Г ;1/Г	NOx	20	75	80
		CO	10	82	85
05		HC	5	80	87

В результате достигалась полная очистка дизельных газов от сажевых частиц на всех режимах работы двигателя, а концентрация NOx, CO, HC снижалась до существующих норм на выбросы дизельного транспорта (EVRO-3). Сравнительный анализ

данного способа с разделением стадий окисления и восстановления и сочетанием каталитических и некаталитических реакций по сравнению с известными способами и прототипом показывает высокую эффективность, полноту и стабильность очистки. Создается возможность

проведения комплексной очистки с использованием оксидных катализаторов и нагревателя для холодных выхлопных газов, когда концентрация токсичных примесей наибольшая,

Формула

1. Способ очистки отработавших газов, включающий обработку токсичных компонентов по крайней мере в две стадии с использованием соответствующего катализатора на каждой 05 стадии, отличающийся тем, что стадии окисления и восстановления оксидов азота осуществляют отдельно на разных слоях оксидных катализаторов или одновременно на одном слое оксидного катализатора и в газовый поток дополнительно вводят углерод- и/или азот- и/или кислород-содержащие реагенты, 10 аккумулирующиеся в реакционном слое.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что на каждой стадии используют катализаторы на блочных пористых керамических носителях или на фильтре сотовой структуры повышенной проницаемости на основе модифицированных кордиерита и/или 15 глинозема или цеолитов.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что в качестве модификаторов и активных компонентов используют оксиды переходных металлов (медь, железо, марганец, никель, серебро, кобальт, хром и др.) и вводят их путем формирования носителя 20 или нанесения на блоки в количестве 1-30 % мас.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве катализаторов используют оксидные композиции на основе переходных, щелочно-, редкоземельных элементов, циркония и др., включая соединения, например, типа перовскита.

25 5. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что в качестве модификаторов и катализаторов используют

электропроводящие добавки, позволяющие получать нагреватели сотовой структуры с удельным сопротивлением 0,1-2000 Ом см. и повышать температуру выхлопных газов на 100-300°C.

6. Способ по п.1 или 2 или 5, отличающийся тем, что в качестве электропроводящей добавки используют перовскитный катализатор.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что очищаемые газы после каталитической обработки пропускают через теплообменник и охлаждают до 20-150°C.

10 8.Способ по п.1, отличающийся тем, что в очищаемые газы вводят органические вещества, подвергающиеся термическим газофазным окислительным превращениям в реакционноспособные продукты, осаждающиеся на слое катализатора и сажевого фильтра.

15 9. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве азотсодержащих реагентов используют карбамид, бикарбонат аммония и др., на пористом блочном носителе.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что в очищаемые газы добавляют воздух, воду или водные растворы
20 восстановителей в количестве 50-100 г/м³, содержащие 50-400 г/л реагентов.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/RU 97/00197

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁶ B01D 53/86, 53/94 // B01D 135:00, 135:20, 141:00, 175:10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC⁶ B01D 53/86, 53/92, 53/94

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0393905 A2 (ENGELHARD CORPORATION) 24 October 1990 (24.10.90)	1-10
A	DE 3841990 A1 (DEGUSSA AG) 21 June 1990 (21.06.90)	1-10
A	DE 3929297 A1 (DEGUSSA AG) 31 January 1991 (31.01.91)	1-10
A	DE 3802871 A1 (IBS, ENGINEERING et al) 11 August 1988 (11.08.88)	1-10
A,P	RU 94031718 A1 (INSTITUT KATALIZA SO RAN) 27 June 1996 (27.06.96)	1-10
A,P	RU 2064817 C1 (INSTITUT KATALIZA SO RAN) 10 August 1996 (10.08.96)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 September 1997 (22.09.97)

Date of mailing of the international search report

23 October 1997 (23.10.97)

Name and mailing address of the ISA/

RU

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №
PCT/RU 97/00197

A. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

B01D 53/86, 53/94 // B01D 135:00, 135:20, 141:00, 175:10

Согласн международной патентной классификации (МПК-6)

B. ОБЛАСТИ ПОИСКА:

Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-6

B01D 53/86, 53/92, 53/94

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если возможно, поисковые термины):

C. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	EP 0393905 A2 (ENGELHARD CORPORATION) 24.10.90	1-10
A	DE 3841990 A1 (DEGUSSA AG) 21.06.90	1-10
A	DE 3929297 A1 (DEGUSSA AG) 31.01.91	1-10
A	DE 3802871 A1 (IBS, ENGINEERING et al) 11.08.88	1-10
A,P	RU 94031718 A1 (ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА СО РАН) 27.06.96	1-10
A,P	RU 2064817 C1 (ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА СО РАН) 10.08.96	1-10

☐ последующие документы указаны в продолжении графы C.

☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении

* Особые категории ссылочных документов:

"A" документ, определяющий общий уровень техники

"E" более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее

"O" документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"P" документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета

"T" более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

"X" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень

"Y" документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории

"&" документ, являющийся патентом-аналогом

Дата действительного завершения международного поиска
22 сентября 1997 (22.09.97)

Дата отправки настоящего отчета о международном поиске: 23 октября 1997 (23.10.97)

Наименование и адрес Международного поискового органа:
Всероссийский научно-исследовательский институт
институт государственной патентной экспертизы,
Россия, 121858, Москва, Бережковская наб., 30-1
Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА

Уполномоченное лицо:

Г.Разумова

Телефон №: (095)240-5888

Форма PCT/ISA/210 (второй лист) (июль 1992)